

## 公開特許公報



優先権主張  
(1972年4月14日米国出願第244,264号)

## 特許願

(2,000円)

昭和48年4月14日

特許庁長官　宅幸夫殿

## 1. 発明の名称　毛髪固着組成物

## 2. 発明者

住所(居所) アメリカ合衆国、ニュージャージー 07748.

名前 アンドルクウン、ペイペリ、レイン 21

氏名 アルバート・エル・ミツケーリ (外3名)

## 3. 特許出願人

住所(居所) アメリカ合衆国、ニューヨーク、ニューヨーク。

名前 アグエニュー 750.

氏名 ナショナル・スター・アンド・ケミカル・コーポレーション

代表者 シドニー・オレスター・スューン

## 4. 代理人

郵便番号 100

東京都千代田区丸の内3の2の3・高士ビル510号室

弁理士 岡部正夫 (外2名)

(6444)

電話 (03) 8896 (代30) ~ 8898

## 5. 添付書類の目録

(1) 明細書

1通等許印

(2) 願書副本

1通

(3) 図面

1通

審査

5 完成

48-041848

## 明細書

## 1. 発明の名称

毛髪固着組成物

## 2. 特許請求の範囲

有機溶媒及び有機溶媒と水との混合物の中から選ばれた溶媒に少なくとも1つのポリマーが溶解した溶液から成り、前記ポリマーが(1)アルキル基が炭素数2ないし12を含むところのN-置換アルキルアクリルアミド及びN-置換アルキルメタクリルアミドからなる群から選ばれた少なくとも1つの共単量体および(2)少なくとも1つの有効なカルボキシル基を有する少なくとも1つの酸性共単量体から誘導された部分を含むことを特徴とする毛髪固着組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は高分子結合剤を形成する独特のフィルムを含有する毛髪固着組成物に関する。

エーロゾル・ヘヤースプレイとか整髪剤のような毛髪固着組成物における効果を高度に

⑪特開昭 49-14647

⑫公開日 昭49.(1974)2.8

⑬特願昭 48-41848

⑭出願日 昭48.(1973)4.14

審査請求 有 (全8頁)

序内整理番号 52日本分類

6617-44

31 CZ

向上させるために、それに利用する高分子結合剤を形成するフィルムは、それらから誘導されたフィルム類と同様に、セットを固定せざるといふ要求を満足させねばならない。したがつて、このような方式に使用する結合剤は無水有機溶媒に溶解しなければならず、更にこのような毛髪固着方式から放出されたフィルム類は使用者の毛髪からフィルムの除去を容易にするために、普通は水溶性のみならず、水に対する分散性を有しなければならない。直ちに理解できるように、まれな特性の組合せであり、その組合せはこのような方式に使用する結合剤が溶媒およびあるいは通常使用する噴射剤と完全に一致するという要求によつてさらに複雑化している。さらにまた、使用する結合剤は、香料あるいは毛髪固着方式に利用する他の適宜な成分との相互作用の傾向がほとんどないか、あるいは全く示さない。

これに加えて、これらの結合剤の水溶液あ

少なくとも上述した要求のいくつかを満足しているが、最適の程度にこれらの全ての要求を満足させるものはながつた。

本発明の第1の目的は、毛髪固着方式に結合剤として使用するポリマーを形成するフィルムを提供し、前記ポリマーがこのよう<sup>な</sup>結合剤に要求される上述した特性の大部分あるいは全てを示すようにするにある。

更に他の目的は、これら高分子結合剤を使用する効果的エーロゾルヘヤースプレイ、整髪剤等を製造するにある。

本発明の種々の他の目的および長所は、以下の詳細な説明から理解されるであろう。

本発明者等は効果的な毛髪固着方式における先に述べた全ての要求が、以下に述べる新規なクラスのポリマーを本発明の毛髪固着組成物の結合剤成分を形成するフィルムとして利用することによつて解決されることを見出した。特に、これらの結合剤により示される拡大された溶解性、適合性特性は意義深い。

るいは有機溶媒溶液とのいずれかから形成されたフィルム類は柔軟性を有し、同時に十分な強度と弾性を有していかなければならない。また、そのフィルム類は毛髪が種々の圧迫を受ける場合に、散粉とか剥離が発生するのを避けるために毛髪に対して良好な粘着力を有し、直ちに毛髪をとかせ、湿润状態にもかかわらずベタツキのない状態を持続し、また遼んで透明で光沢があり、良好な帯電防止特性を有し、水とかあるいは石鹼またはシャンプーを使用して容易に除去されるものでなければならない。

言うまでもなく、多くのポリマー系が上述したきびしい要求を満足させる試みに利用されてきた。このようなポリマー系には、ポリビニルピロリドン、N-ビニルピロリドン-ビニルアセテート共重合体、5-5'-ジメチルヒダントインホルムアルデヒド樹脂、メチルビニルエーテル-マレイイック・ハーフ・エステル共重合体などが含まれる。これらの系は

たとえば、エーロゾル・ヘヤースプレイに代表的に使用される有機溶媒においても、ウエイブセット剤に代表的に利用される水溶被溶媒系においても同様に顕著な溶解性を示す。また、エーロゾル・ヘヤースプレイに代表的に使用される炭水化物噴射剤に大きな適合性を示す。さらに一層、実施者がこれらの樹脂の中和を認むならば、使用できる低いレベルの中和を行えば、最小程度の水に対する感応性を有するフィルムの毛髪への付着をより確実にする。しかし、それらは水洗いで容易に除去され、しかもより大きな程度の持続力を提供し、それにより処理された毛髪がその形状と形態とを維持しうるものでなければならぬ。

本発明の毛髪固着組成物に結合剤として利用されうるポリマーを形成するフィルムは(1)N-置換アルキルアクリルアミドあるいはメタクリルアミドである少なくとも1つの共単量体(Co-monomer)と(2)1つあるいはそれ以上

の有効なカルボキシル基を含有する少なくとも1つの酸性共単量体とから誘導された部分を含有するポリマーを包含する。

適切なN-置換アクリルアミド類あるいはメタクリルアミド類は、炭素数2~4を含むアルキル基で置換される。適切なアクリルアミドおよびメタクリルアミドには、N-エチルアクリルアミド、N-*t*-ブチルアクリルアミド、N-*n*-オクチルアクリルアミド、N-*t*-オクチルアクリルアミド、N-ドデシルアクリルアミドおよび、相当するメタクリルアミド類が同様に含まれる。

つぎに挙げた単量体のリストは、少なくともひとつの有効なカルボキシル基を含有する単量体を形成する有効な酸性フィルムの代表的なものである。すなわち、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、そしてたとえば、メチルマレイン酸水素、ブチルフマル酸水素のよう

なマレイン酸、フマル酸のC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルハーフエステルと、実施者が使用を望む特別のアクリルアミド共単量体と共重合させうる他の酸性単量体が同様に挙げられる。

酸性共単量体は生成共重合体が適切な塩基と反応して中和することを可能とし、そうして、結局必須とされる水溶性を示すようになる。これらの酸性共単量体は基礎的な毛髪固着方式に結合される前に中和され、これらの方ではただ水によるリスだけで毛髪から除去することができる。しかしながら、そのような共重合体をこのように前もつて中和しない場合でもなお、アルカリ水溶液、たとえば石鹼、水を使用してその除去を容易に行うことができる。本発明に使用した「水溶性」は、水への分散性と同様にその普通の意味における水溶性を意味し、生成フィルムを水、石鹼あるいはシャンプーのいずれかを用いて毛髪から容易に除去するように水と接触して十分に水和するか軟化することを意味する。

システアリルアクリレートとメタクリレートそしてヒドロキシエチルアクリレートとメタクリレートのようなアクリル酸とメタクリル酸のヒドロキシアルキルエステル：アミノエチルメタクリレート、N,N'-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N-カーボブチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレートとジメチルサルフェートの第四級化生成物、ジエチルサルフェート等のようなアクリル酸とメタクリル酸の第一、第二、第三、第四アミン-置換エステル；ビニルビロリドン：アクリルアミド；ジアセトシアクリルアミド；ビニルアセテート、ビニルビロビオネートのようなビニルエステル； $\alpha$ -エトキシエチルアクリレートのようなエーテルアクリレート；メチルビニルエーテルのようなビニルエーテル；ステレン、 $\alpha$ -メチルスチレンのようなスチレン単量体などがある。

これら適宜の共単量体は生成ポリマーの0

本発明の新規な毛髪固着組成物に、特に効果的に作用する結合剤を提供するために、生成ポリマーが約20ないし85%の置換アクリルアミドあるいはメタクリルアミド、好ましくは約30ないし60%、および約5ないし25%の酸性共単量体、好ましくは約10ないし20%を含有することが望ましい。上記の%はその高分子の全重量を基礎としている。

高分子結合剤のある特性、たとえば水溶性、硬度、帯電防止性等のような特性を変性するために、実施者は本発明の高分子結合剤の製造に他の共重合性単量体を利用することができる。このような適宜の共単量体にはメチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、ラウリルアルコールのような炭素数1ないし12を有する脂肪族アルコールのアクリルとメタクリル酸エステル；ヒドロキシプロピルアクリレートとメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレートとメタクリレート、ヒドロキ

ないし75重量%、好ましくは0ないし55重量%の濃度でポリマー中に存在する。毛髪固着組成物の効果的な高分子結合剤として作用するために、そのポリマーは置換アクリルアミドあるいはメタクリルアミドから説得された部分を少なくとも約20重量%含有することが必要とされることに注意すべきである。

結合剤を形成するこれらの高分子フィルムの実際上の製造については、当業者によく知られ、また製造が望まれているポリマーにとくに適している通常のビニル重合方法のいずれもが使用できる。このようにして、ポリマーを塊状、懸濁液、溶液あるいは乳濁液重合技術を利用する遊離基開始剤による方法で製造できる。望むなら、その高分子は、水にその重合化高分子溶液を分散させて、その溶媒を除去し、続いて分離し、その粒子を乾燥することによりビードあるいはパールとして知られる比較的大きな粒子とすることができる。

本発明の高分子結合剤を基礎的な毛髪固着

方式に結合させ、そしてそれらをただ水でリバースするだけで毛髪から除去する前に部分的に中和させることに注意すべきである。このことはそのポリマーを有機溶媒による溶液の形態で、水を加えるかあるいは水なしに、アルカリ試薬と反応させて達成される。そのアルカリ試薬の濃度はポリマーに存在する有効なカルボキシル基の最小の約5.0%に対して一分子を基礎として平衡である。この方法に利用される有効なアルカリ物質にはつぎのものが含まれる。すなわち、水酸化ナトリウムとカリウム：アンモニア：第一、第二、第三アミン類：アルカノールアミン類：2-アミノ-2-メチル-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオールのようなヒドロキシアミン類が挙げられる。しかしながら、そのようなポリマーがこの方法で中和されなくても、弱アルカリ水溶液たとえば石鹼、水を使用してそれらを容易に除去することになお効果的である。

用される結合剤—溶媒溶液と容易に適合する。

概して、本発明のヘヤースプレイ方式を製造する方法はポリマーを適宜の溶媒に溶解、希釈させ、存在することが望まれる変性剤を加え、さらに生成溶液を適宜のエーロゾル噴射剤と結合させることを包含する。

このようにして、本発明の新規なヘヤースプレイ方式は全ての場合に少なくとも3つの本質的な成分を含有することに注意すべきである。

第一の成分としては、その方式の結合剤として役に立つ上述のポリマーの1つあるいはそれ以上を包含する活性成分と呼称せるものであろう。第二は、結合剤の基礎剤として役立つ1つ以上の溶媒であろう。そして、最後に、その方式が詰め込められている容器から前述した結合剤と基礎剤を喷霧させる作用をする噴射剤がある。通常、水は含まないが、ある方式においては含むことも可能である。

これらの組成物の割合については、最終的

エーロゾルヘヤースプレイの製造に上述した高分子結合剤を利用するにあたつて、それらと混合させる他の主要成分は溶媒と噴射剤である。しかし、ある場合には、噴射剤は両方の作用として役立つであろう。好適な溶媒類として、エタノール、イソプロパノールのようなアルコール類である。その溶解特性に加えて、これらの溶媒類の主要な長所として急速に乾燥し、気圧を正常に保たれたエーロゾル方式に通常利用される金属容器への影響が最小であり、美髪用の適用に使用されうることである。使用されうる他の溶媒として、メチレンクロライドと1,1,1-トリクロロエタンなどがある。

種々のタイプのエーロゾル噴射剤は当業者にはよく知られている。このように、普通使用される噴射剤としてトリクロロフルオロメタン、ジクロロシフルオロメタン、イソブタン、プロパンなどが、噴射剤の混合物と同様に挙げられる。これらの噴射剤は本発明に利

なヘヤースプレイ方式は高分子結合剤を約0.25ないし7重量%の範囲の濃度で含み、溶媒を約8ないし9.0重量%の範囲の濃度で含み、さらに噴射剤を1.0ないし8.5重量%の範囲の濃度で含む。しかしながら、この割合はただ単に例証したにすぎないものと考慮されるべきである。なぜなら、これらの濃度範囲外の成分を含有する効能のある方式を製造することが可能であるからである。

これに加えて、本発明のポリマーを形成する独特のフィルムは整髪剤に利用される場合も等しく効果的であり、その整髪剤は通常、水と共にアルコールのような適切な有機溶媒にポリマーを溶解（あるいは分散）させた溶液を含有することに注意しなければならない。このような整髪剤は直接に毛髪に塗布し、あるいは通常のスプレインノズルを利用してスプレーしうる。このような整髪剤の適用は希望するヘヤースタイルにする前後あるいはその途中に行なわれてよい。

この整髪剤はポリマーを形成するフィルムを、普通エタノールあるいはイソブロパノールのようなアルコールの水との混合物から成るような溶媒、適宜な溶媒とをただ混合させて製造する。割合については、その整髪剤は代表的には高分子結合剤を約0.5ないし7重量%を含有し、溶媒系におけるアルコールの水に対するどのような組ましい割合も利用されうる。

それらのある特性を変性するために、適宜な付加物を毛髪固着方式に結合する。これらの付加物には、つきのものがある。すなわち、グリコール、フタレートエステル、グリセリンのような可塑剤；シリコン；ラノリシ化合物、たん白質加水分解物と他のたん白質誘導体、エチレン酸化付加物、ポリオキシエチレンコステロール；紫外線吸収体；染料と他の着色剤；香料などである。

前に注記したように、本発明の高分子結合剤はこれらの付加剤との化学的な相互作用の

傾向は殆ど示さないか、全然示さない。

生成する毛髪固着方式は、そのような生成物が要求される全ての特徴を有する。その生成物のフィルムは透明で光沢があり、可撓性を有し、さらに強度を有するものである。また、帯電防止性を有し、毛髪によく付着し、石鹼水あるいはシャンプーにより容易に除去され、毛髪を容易にとかし、時間の経過した時でも黄ばまず、高い湿润状態においてもベタつかず、さらに高い湿润状態下で秀れたカールの持続力を有している。

次に本発明の好適な実施例を詳細に説明する。なお、これらの実施例中とくに他の方法で示されていない限り、全ての「部」は重量部を示すものとする。

#### 実施例1-1-1

これらの実施例では、本発明の毛髪固着方式に使用されうる代表的なポリマーの重合方法を説明する。

*N-t-オクチルアクリルアミド* 8.0部、アク

リル酸2.0部、過酸化ベンゾイル1.0部、エタノール1.0部を還流冷却器および自動攪拌装置付反応容器に投入する。それらの内容物をその系の還流温度に加熱し、6時間そこで保たれ、過酸化ベンゾイル1.0部をさらに加える。そこでその系をさらに4時間還流し続け、その後反応温度を30℃に冷却し、ポリマーM-1を回収した。

本発明の毛髪固着方式に使用されうるさらに別のポリマーを上述した方法によつて同じく合成した。各ポリマーを合成するために使用した試薬とその濃度を次の表に示した。

<u>ポリマー(実施例No.) (重量部)</u>										
<u>共単量体</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6*</u>	<u>7*</u>	<u>8*</u>	<u>9*</u>	<u>10*</u>	<u>11*</u>
<i>N-t-オクチルアクリルアミド</i>	50	-	-	-	-	40	65	-	-	-
<i>N-t-オクチルアクリルアミド</i>	-	-	-	-	30	40	-	-	-	-
<i>N-t-ブチルアクリルアミド</i>	-	20	55	80	-	-	-	35	40	-
アクリル酸	15	25	10	15	-	-	-	-	-	15

メタクリル酸	-	-	-	15	15	-	-	10	-	-
マレイン酸	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-
クロトン酸	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-
メチルメタクリレート	-	35	-	-	20	15	-	-	40	-
メチルアクリレート	35	20	-	-	15	-	25	-	-	20
t-ブチルメタクリレート	-	-	35	-	-	20	-	-	-	-
ヒドキシプロピルメタクリレート	-	-	-	-	10	-	10	-	-	-
ヒドキシプロピルアクリレート	-	-	-	-	-	-	-	5	5	-
t-ブチルアミノエチルメタクリレート	-	-	-	-	-	-	-	5	10	-
ジメチルアミノエチルメタクリレート	-	-	-	-	10	5	-	-	-	-
ビニルビロリドン	-	-	-	5	-	5	-	5	-	5
ビニルアセテート	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20
シアセトンアクリルアミド	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-
アクリルアミド	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-

\*遊離基開始剤として過酸化ベンゾイルの代りにアソビスイソブチロントリルを使用。

### 実施例 12-17

これらの実施例では本発明に適用されうる重合方法のさらに別の方を説明する。

エタノール 100 部、過酸化ベンゾイル 1.0 部を還流冷却器および自動攪拌装置付反応容器に投入した。その後、*t*-オクチルアクリルアミド 40 部、アクリル酸 15 部、メチルメタクリレート 35 部、ヒドロキシプロピルアクリレート 5 部、*t*-ブチルアミノエチルメタクリレート 5 部を含有する単量体混合物 2.5 % をその反応容器に投入した。その系を還流温度に加熱し、そこでその単量体混合物の残余分を 4 時間以上かけて加えた。単量体を添加し終えた時、さらに過酸化ベンゾイル 1.0 部を加え、その反応をさらに 4 時間還流温度に保ち続けた。その後、その系を冷却しポリマー 12 を回収した。

本発明の毛髪固着方式に使用されうる。さらに別の共重合体も上述の方法によつて合成した。次の表には、それぞれのポリマーを合

特開昭49-14647(6)  
成するために使用した試薬とその濃度を示した。

共単量体	ポリマー(実施例番)(重量部)				
	18	14	15	16	17
N-ドデシルメタクリルアミド	-	-	-	30	-
N-ドデシルアクリルアミド	60	85	50	-	-
N- <i>t</i> -ブチルアクリルアミド	-	-	-	-	40
アクリル酸	20	10	-	-	-
メタクリル酸	-	-	-	-	5
マレイン酸	-	-	15	-	-
クロトン酸	-	-	-	10	-
メチルメタクリレート	20	-	-	-	-
メチルアクリレート	-	-	10	80	-
<i>t</i> -ブチルメタクリレート	-	-	-	-	35
ヒドロキシプロピメタクリレート	-	-	-	10	-
ヒドロキシプロピジメタクリレート	-	5	10	-	10
ジブチルアミノエチルメタクリレート ジブチルアセトアミドの第四級化 生成物	-	-	-	-	10
ステレン	-	-	15	20	-

### 実施例 18-28

これらの実施例では、本発明の新規な製品である代表的なエーロゾルヘヤースプレイ方式の製造を説明する。

無水エタノールに適宜のポリマーを溶解させた溶液を調整し、エーロゾル容器に導入し、その容器には適宜の噴射剤を内圧が 80 封度/平方吋 ( $2.1 \text{ kg/cm}^2$ ) になるように投入した。種々な変性剤を噴射剤を投入したエーロゾル容器に導入する前に、ポリマーアルコール溶液に加えた。種々のエーロゾルヘヤースプレイを製造するために使用した試薬とその濃度を次の表に示した。

## エーロゾルスプレー(実施例)

	18	19	20	21	22	23
ポリマー系1(乾燥)	0.50	-	-	-	-	-
ポリマー系2(乾燥)	-	0.250	-	-	7.000	-
ポリマー系3(乾燥)	-	-	0.500	2.000	-	-
ポリマー系1.2(乾燥)	-	-	-	-	0.50	-
2-アミノ-2メチルプロパノール	-	0.042	-	-	1.750	-
2-アミノ-2メチル-1,3-ブロバンジオール	-	-	0.074	0.170	-	-
香 料 油	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
ポリメチルポリシリコンガラス	-	0.350	-	-	-	-
エトキシ化ラノリンオイル	0.50	-	0.500	-	-	0.50
プロポキシ化オレイルアルコール	-	-	-	0.400	-	-
加水分解タバク質	-	-	-	-	0.70	-
無水エタノール	63.9	49.363	63.826	37.330	10.450	63.90

生成した各々のヘヤースプレーは完全に適合していることが注目される。その各々のスプレーを使用した時、清潔さと光沢と可携性によって特徴づけられるフィルムが付着した。各フィルムはその元のべとつかない状態を維持し、静電帶電が発生するのに抵抗を示した。それは希望したヘヤースタイルを正しい位置に保持するのに好都合であり、また毛髪に再びくし入れすることもできる。また、それが石鹼水溶液を使用して、毛髪から容易に除去されるという事実は、非常に意義深いものがある。

## 実施例 24-28

これらの実施例では、本発明の製品である。代表的なウエイプセット剤の製造法を説明する。

次の表に記したウエイプセット剤を自動攪拌器付反応容器に特定した成分を投入して製造した。

	ウエイプセット剤(実施例)		
	(重量部)		
ポリマー系2(乾燥)	2.4 0.500	2.5 8.000	2.6 7.000
2-アミノ-2メチルプロパノール	0.156	0.750	1.800
無水エタノール	-	46.25	91.70
水	99.844	50.000	-
ポリマー中の中和した 有効なカルボン酸基 (%)	100	80	60

これらの中のウエイプセット剤を利用した時、飛んだ、光沢のある可携性フィルムを付着し、そのフィルムは十分に水洗して毛髪から容易に除去できた。

要するに、本発明は秀れた持続力と同様に、容易な除去性によつて特徴づけられる新規な毛髪潤滑方式の製造方法をも提供するものである。

また、前掲の特許請求の範囲に述べた本発明の範囲を逸脱することなく、製造方法、操作方法、原料の変形実施例も実施されうるものである。

(3) 委任状及翻訳文 各1通  
(4) 優先権主張証明書及翻訳文 各1通  
(5) 出願審査請求書 1通

特開昭49-14647(5)

6. 前記以外の発明者及び代理人の住所氏名

(1) 発明者

アメリカ合衆国、ニュージャージイ 07980.

マーカー スターリング 329.

ジエラルド ジエー. レガト

アメリカ合衆国、ニュージャージイ 08854.

ピスカタウエイ、ブレット ストリート 88.

スチュアート エツチ. ガンスロー

アメリカ合衆国、ニュージャージイ 08902.

ノース ブランズウィック、モホーク ロード 1365.

ローレンス デー. シュラー

(2) 代理人

東京都千代田区丸の内3-2-5富士ビル510号室

電話 (212) 8896~8898

(6655) 弁理士 安井 幸一

(6459) 弁理士 栗林 貢